

13.10.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月14日

出願番号  
Application Number: 特願2003-353130

[ST. 10/C]: [JP2003-353130]

出願人  
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構

REC'D 02 DEC 2004

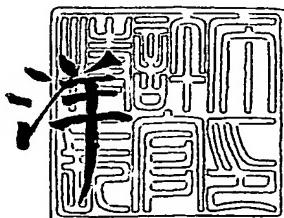
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八 月



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PJS03024  
【提出日】 平成15年10月14日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
  【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2-1 独立行政法人科学技術振興機構内  
  【氏名】 富田 知志  
【発明者】  
  【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1 甲南大学内  
  【氏名】 繩舟 秀美  
【発明者】  
  【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1 甲南大学内  
  【氏名】 赤松 謙祐  
【特許出願人】  
  【識別番号】 503360115  
  【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代理人】  
  【識別番号】 100102299  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 芳村 武彦  
  【電話番号】 03(5542)8185  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 053523  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 図面 1  
  【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

(a) ポリイミド樹脂膜をアルカリ水溶液で処理してカルボキシル基を導入し、つぎに  
(b) 金属イオン含有液と接触させて樹脂膜中に金属イオンをドープした後に、(c) 還元性ガス中で加熱還元処理することによって、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜を製造する際に、(c) 還元性ガス中でポリイミド樹脂膜の表裏両面を均等に加熱するとともに、熱処理時間を制御することによってナノ粒子分散層の厚さを調整し、コンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率を制御することを特徴とするポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。

**【請求項 2】**

(a) アルカリ水溶液として、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの水溶液を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。

**【請求項 3】**

(b) 金属イオン含有液が、ニッケル、コバルト、鉄から選択された 1 種以上の金属イオンを含有するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。

**【請求項 4】**

(c) 還元性ガスが水素ガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。

**【請求項 5】**

(c) ポリイミド樹脂膜の還元処理を、管状の還元処理室中で還元性ガスが樹脂膜の表裏両面に均等に接触するようにして行なうことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。

**【請求項 6】**

(c) ポリイミド樹脂膜を管状の還元処理室の長手方向と平行に配置し、樹脂膜の一辺を試料台上に挟持して加熱処理を行なうことを特徴とする請求項 5 に記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。

**【請求項 7】**

還元性ガスを導入する管状の還元処理室、還元処理室の外周部を覆う電気炉、及び還元処理室内に設けられ還元処理される樹脂膜の一辺を挟持して樹脂膜を還元処理室の長手方向と平行に配置する試料台、を有することを特徴とする金属ナノ粒子コンポジット膜の製造装置。

**【請求項 8】**

試料台が基板上に設けたスタンド間に樹脂膜の一辺を挟持するものであることを特徴とする請求項 7 に記載の製造装置。

**【請求項 9】**

試料台が複数の樹脂膜をスタンド間に挟持するものであることを特徴とする請求項 8 に記載の製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法及びその製造装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法、及び金属ナノ粒子コンポジット膜の製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

直徑数～数十ナノメートルのナノ粒子が、粒子の材料とは別材料のマトリックス（膜）に埋め込まれたものを、ナノ粒子コンポジット膜と呼ぶ（図4参照）。例えば、鉄やニッケルなど強磁性金属のナノ粒子がマトリックス中に埋め込まれたものは、強磁性金属ナノ粒子コンポジット膜と呼ばれる。強磁性金属ナノ粒子コンポジット膜は、ハードディスクなど、超高密度磁気記録媒体への応用の観点から近年注目を集めている。

【0003】

一般的にコンポジット膜の性質は、それを構成するナノ粒子の、（1）材質、（2）粒子径、（3）体積充填率、等で決定される。体積充填率は、粒子間相互作用に重大な影響を及ぼすため、重要なパラメーターである。よって、所望の性質・特性を持つナノ粒子コンポジット膜を実現するためには、ナノ粒子の粒子径と体積充填率を独立に制御することが不可欠である。

【0004】

ナノ粒子コンポジット膜の製造には、大きく分けて、原子・分子を積み上げてナノ粒子を作成するボトムアップ型と、バルクを切り崩してゆくトップダウン型の二種類の製造方法が存在する。

ボトムアップ型のナノ粒子コンポジット膜の製造方法としては、例えば、コロイドを用いた自己組織化法、分子線エピタキシー（MBE）法、スバッタリング法等が挙げられる。しかしながら、これらの方法では、コンポジットを構成するナノ粒子の、粒子径と体積充填率を独立して制御することが困難である。

【0005】

一方、トップダウン型のナノ粒子コンポジット膜の製造方法の代表としては、光リソグラフィ法、電子線リソグラフィ法等が挙げられる。これらの方法では、粒子径と体積充填率の独立した制御は可能であるが、現在の技術では、粒子径はせいぜい数十ナノメートルレベルが限界で、数ナノメートルレベルでの制御は困難である。

【0006】

これらの方法に対して、本発明者等は、（a）ポリイミド樹脂膜を水酸化カルシウム水溶液等の強アルカリ溶液で処理してカルボキシル基を導入し、つぎに（b）ニッケル、銅等の金属イオン含有液と接触させて樹脂膜中に金属イオンをドープした後に、（c）水素ガス中で加熱還元処理することによって、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜が得られることを見出し、先に提案した。（特許文献1、非特許文献1及び2参照）

【0007】

【特許文献1】特開2003-82475号公報

【非特許文献1】Chem. Mater. 2003, Vol. 15, pp. 2488-2491

【非特許文献2】Eur. Phys. J. D Vol. 24, pp. 377-380 (2003)

【0008】

この方法によれば、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が均一に分散したコンポジット膜を製造することが可能となり、熱処理温度を調整することによって金属ナノ粒子の粒子径を制御することができる。

しかしながら、この方法では得られるコンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率を制御することは難しく、またコンポジット膜の表裏両面に同じ層厚の金属ナノ粒子分散層を形成することは困難であった。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

したがって、本発明は、特許文献1及び非特許文献1、2に記載されたコンポジット膜の製造方法における問題点を解消して、金属ナノ粒子コンポジット膜中の金属ナノ粒子の粒子径と体積充填率を独立に制御可能とともに、コンポジット膜の表裏両面に同じ層厚の金属ナノ粒子分散層を形成することができる金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法、及び該製造方法に使用する製造装置を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明では、上記課題を解決するために、つぎのような構成を採用する。

1. (a) ポリイミド樹脂膜をアルカリ水溶液で処理してカルボキシル基を導入し、つぎに (b) 金属イオン含有液と接触させて樹脂膜中に金属イオンをドープした後に、(c) 還元性ガス中で加熱還元処理することによって、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜を製造する際に、(c) 還元性ガス中でポリイミド樹脂膜の表裏両面を均等に加熱するとともに、熱処理時間を制御することによってナノ粒子分散層の厚さを調整し、コンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率を制御することを特徴とするポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。
2. (a) アルカリ水溶液として、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの水溶液を使用することを特徴とする1に記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。
3. (b) 金属イオン含有液が、ニッケル、コバルト、鉄から選択された1種以上の金属イオンを含有するものであることを特徴とする1又は2に記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。
4. (c) 還元性ガスが水素ガスであることを特徴とする1～3のいずれかに記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。
5. (c) ポリイミド樹脂膜の還元処理を、管状の還元処理室中で還元性ガスが樹脂膜の表裏両面に均等に接触するようにして行なうことの特徴とする1～4のいずれかに記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。
6. (c) ポリイミド樹脂膜を管状の還元処理室の長手方向と平行に配置し、樹脂膜の一辺を試料台上に挟持して加熱処理を行なうことを特徴とする5に記載の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法。
7. 還元性ガスを導入する管状の還元処理室、還元処理室の外周部を覆う電気炉、及び還元処理室内に設けられ、還元処理される樹脂膜の一辺を挟持して樹脂膜を還元処理室の長手方向と平行に配置する試料台を有することを特徴とする金属ナノ粒子コンポジット膜の製造装置。
8. 試料台が基板上に設けたスタンド間に樹脂膜の一辺を挟持するものであることを特徴とする7に記載の製造装置。
9. 試料台が複数の樹脂膜をスタンド間に挟持するものであることを特徴とする8に記載の製造装置。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、金属ナノ粒子コンポジット膜中の金属ナノ粒子の粒子径と体積充填率が独立に制御されるとともに、コンポジット膜の表裏両面に同じ層厚の金属ナノ粒子分散層が形成された金属ナノ粒子コンポジット膜を得ることができる。

本発明で得られる強磁性金属ナノ粒子コンポジット膜はより室温近くまで強磁性を示す等、優れた特性を有するものであり、超高密度磁気記録媒体や、磁気共鳴を利用した磁気ノイズ吸収材等として、様々な産業分野に応用できるものである。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

つぎに、本発明によりポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子コンポジット膜を製造する手順について、具体的に説明する。

本発明では、はじめに、(a) ポリイミド樹脂膜を水酸カリウム又は水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液で処理することによって、ポリイミド樹脂のイミド環を開裂させてカルボキシル基を導入する。

#### 【0013】

水酸化アルカリの濃度は、1～10モル／リットル、特に3～7モル／リットル程度とすることが好ましく、室温～80℃程度、好ましくは40～60℃程度の水溶液に、ポリイミド樹脂膜を1～60分間、好ましくは3～10分間程度浸漬することによって、カルボキシル基を導入することができる。

#### 【0014】

つぎに、(b) このカルボキシル基を導入したポリイミド樹脂膜（以下、「改質ポリイミド樹脂膜」ということがある）を金属陽イオンを含有する溶液と接触させて、カルボキシル基の陽イオン交換反応により改質ポリイミド樹脂膜の改質層（カルボキシル基を導入した層）中に、金属陽イオンをドープする。

金属陽イオンを含有する溶液としては、ニッケル、コバルト、鉄から選択された1種以上の金属イオンを含有する溶液を使用することが好ましい。選択された金属イオンは、最終的にコンポジット膜中に金属ナノ粒子として分散される。

#### 【0015】

金属イオンは、一般に金属塩として金属イオン含有液に配合される。使用する金属塩の種類については特に限定ではなく、金属の種類に応じて、適度な可溶性を有する金属塩を用いればよい。例えば、ニッケルイオンの場合には、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等の形で配合することができる。

#### 【0016】

金属イオン含有液における金属イオンの濃度は、通常、0.001～1.5モル／リットル程度が適当であり、0.01～1モル／リットル程度が好ましく、0.1～1モル／リットル程度がより好ましい。

金属イオン含有液は、一般的には水溶液として使用される。但し、使用する金属イオンによっては、メタノール等の有機媒体を用いても良い。また、必要に応じて、金属イオン含有液には、pHを維持するための緩衝剤や、金属イオンの沈殿防止のための錯化剤等を配合することができる。

#### 【0017】

なお、イオン交換基と金属イオンとの反応により、金属イオン含有液のpHは徐々に低下するので、金属イオンを水酸化物の形態で補充する場合には、金属イオン含有液のpHは弱酸性～中性、具体的にはpH2～6程度、好ましくは3～4程度に調整することが望ましい。

#### 【0018】

金属イオンを含有する溶液を、改質ポリイミド樹脂膜に接触させる方法には特に制限はないが、通常は、樹脂膜を金属イオン含有液に浸漬すればよい。この処理によって樹脂膜に含まれるイオン交換基に金属イオンが結合乃至吸着される。浸漬処理は、例えば、20～80℃程度、好ましくは25～80℃程度において、例えば、1～20分程度、好ましくは3～10分程度行えばよい。

#### 【0019】

最後に、(c) 金属陽イオンをドープした改質ポリイミド樹脂膜を、水素ガスのような還元性ガス中で樹脂膜の表裏両面を均等に加熱処理し、金属陽イオンを還元して金属原子が凝集した金属ナノ粒子を形成するとともに、脱水縮合により改質ポリイミド樹脂膜の開裂したイミド環を復元し、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜を製造する。そして、加熱処理の際に、処理時間を制御することによって金属ナノ粒子分散層の厚さを調整し、コンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率を制御する。

**【0020】**

本発明では、還元性ガス中でポリイミド樹脂膜の表裏両面を均等に加熱処理するために、例えば図1にみられるような管状の還元処理室を有するコンポジット膜の製造装置を使用し、還元性ガスが樹脂膜の表裏両面に均等に接触するようにして加熱処理を行なう。

**【0021】**

このコンポジット膜の製造装置1は、石英、セラミックス、耐熱性ガラス等の耐熱性材料により構成された管状の還元処理室2の外周部に管状の電気炉3を配置したもので、還元処理室2の両端部は耐熱性ゴム等により構成された栓4、4により密封されている。この栓4、4には配管5、5が固定されており、水素ガス等の還元性ガスを還元処理室2内に導入及び導出する。還元処理室2内には、セラミックス等の耐熱性材料により構成された試料台6が設けられ、この試料台6に加熱処理されるポリイミド樹脂膜7が還元処理室2の長手方向と平行に配置される。

**【0022】**

図2は、還元処理室内に設けられる試料台の1例を示す図であり、(A)はその平面図、そして(B)はその正面図である。

この試料台6は、基板11上に6個のスタンド12を設け、スタンド12の間にポリイミド樹脂膜7の一辺を挟持して、樹脂膜7を垂直に立てて保持するようにしたものである。

**【0023】**

従来の技術で使用される試料台は、図3にみられるように、平板状の基台21の上に、樹脂膜7を単に載置するものであり、樹脂膜7の表裏両面を均等に加熱し、また表裏両面に還元性ガスを均等に接触させることはできなかった。

本発明では、上記のような構成を有する試料台6を使用し、ポリイミド樹脂膜7の一辺をこの試料台6で挟持し、還元処理室2の長手方向と平行に配置して加熱処理を行うことによって、樹脂膜7の表裏両面を均等に加熱し、また表裏両面に還元性ガスを均等に接触させることができた。なお、上記のコンポジット膜の製造装置は、ポリイミド樹脂膜以外の樹脂をマトリックスとするコンポジット膜の製造にも使用することができる。

**【0024】**

図5は、図2の試料台を具備する本発明の装置を使用して製造した金属ナノ粒子コンポジット膜の断面の透過型電子顕微鏡写真であり、(A)はコンポジット膜の表側、(B)は膜の裏側の断面を示す。

また、図6は図3の試料台を具備する従来の装置を使用して製造した金属ナノ粒子コンポジット膜の断面の透過型電子顕微鏡写真であり、(A)はコンポジット膜の表側、(B)は膜の裏側の断面を示す。

**【0025】**

これらの写真において、2つの矢印に挟まれた層が、金属ナノ粒子分散層を表す。本発明により製造された図5のコンポジット膜では、表側(A)及び裏側(B)に形成されたナノ粒子分散層の層厚は同一である。一方、従来の技術により製造された図6のコンポジット膜では、表側(A)及び裏側(B)に形成されたナノ粒子分散層の層厚は明らかに相違する。

したがって、本発明によれば表裏両面が均一な性状を示すコンポジット膜を得ることができるが、従来の技術ではこのようなコンポジット膜を得ることは極めて困難である。

**【0026】**

図2の試料台6では、基板11上に6個のスタンド12を設け、スタンド12の間に2枚のポリイミド樹脂膜7を挟持するように構成したが、スタンド12及び挟持する樹脂膜7の数は、適宜選択できることは勿論である。また、それらの寸法や形状も適宜選択することができるものであり、例えば図2(B)の2個のスタンド12を一体化し、樹脂膜7の下辺全長を保持するものとすることもできる。

**【0027】**

このような試料台6を使用して製造された金属ナノ粒子コンポジット膜は、試料台6の

スタンド12に挟持された部分を、部分的に、或いは保持された辺の全長にわたって切除することにより、均一な性状を有するコンポジット膜を得ることができる。

#### 【0028】

本発明では、また、還元性ガス中でのポリイミド樹脂膜の加熱処理の時間を制御することによって、金属ナノ粒子分散層の層厚を調整し、コンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率を制御することを特徴とする。

本発明者等は先に示した非特許文献1、2において、還元性ガス中での熱処理温度を調整することによってコンポジット膜中の金属ナノ粒子の粒子径を制御できることを発表したが、今回、熱処理時間の制御することによってコンポジット膜中の金属ナノ粒子分散層の層厚を調整し、金属ナノ粒子の体積充填率を粒子径とは独立に制御できることを見出した。

#### 【0029】

この原理は、熱処理を行なうことでマトリックスであるポリイミド樹脂が収縮するという性質を利用したもので、金属ナノ粒子の配置を制御するのではなく、マトリックスの厚さを調整することによって金属ナノ粒子の体積充填率を制御するものである。

本発明において、金属ナノ粒子の体積充填率(%)は、化学分析によって求めた金属イオン吸着量( $\text{m}\text{o}\text{l}/\text{c}\text{m}^2$ )から、次の式によって算出する。

#### 【0030】

##### 【数1】

$$\text{体積充填率(%)} = \frac{\text{金属イオン吸着量}(\text{m}\text{o}\text{l}/\text{c}\text{m}^2) \times \text{金属原子量} \times 100}{\text{金属密度}(\text{g}/\text{c}\text{m}^3) \times 10^{-4} \times \text{コンポジット膜厚}(\mu\text{m})}$$

#### 【0031】

還元性ガスとしては特に制限はなく、例えば水素ガス、ジボランガス等が使用できるが、通常は水素ガスが使用される。還元性ガス中での熱処理温度、熱処理時間は、使用する還元性ガスやポリイミド樹脂にドープした金属の種類、目的とするコンポジット膜の性状等に応じて選択することができる。

#### 【0032】

例えば、還元性ガスとして水素ガスを用いる場合には、図1の装置を使用して、金属イオンがニッケルイオンである場合には280～320℃程度の温度で5～180分間程度処理することが好ましい。ポリイミド樹脂は、450℃程度で熱分解するので、熱処理温度は450℃よりも低い温度とすることが必要である。

ポリイミド樹脂に2種類以上の金属イオンがドープされている場合には、熱処理によって合金微粒子が形成される。

#### 【0033】

還元性ガス中で熱処理を行うことによって、ポリイミド樹脂膜の表面から数μm程度の範囲内に結合乃至吸着している金属イオンは、樹脂膜の表面に拡散することが制御され、逆に樹脂膜内部に拡散しながら還元反応が進行する。

その結果、粒径が数nm程度の非常に微細な金属の微粒子が、樹脂膜の表面から数十nm～数μmの範囲において、樹脂マトリックス中に均一に分散した金属ナノ粒子分散層が形成される。

#### 【0034】

この金属ナノ粒子分散層は、熱処理時間を長くするとその層厚が小さくなり、金属ナノ粒子の体積充填率は逆に増加するが、金属ナノ粒子の粒子径は変化しない。

本発明によれば、図1のような装置を使用し、熱処理時間を制御することによって、ポリイミド樹脂膜の表裏両面に層厚が等しく、所望の金属ナノ粒子の体積充填率を有する金

属ナノ粒子分散層が形成されたコンポジット膜を得ることができる。このコンポジット膜は、従来の技術では得られない特性を有するものであり、磁気記録媒体、電子部品等幅広い分野に利用可能なものである。

#### 【実施例】

##### 【0035】

つぎに、実施例により本発明をさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

#### (実施例1)

厚さ $50\mu\text{m}$ のポリイミド樹脂フィルム（デュポン社製、商品名「カプトン200-H」）を、水酸化カリウムの5モル／リットル水溶液に $50^\circ\text{C}$ で5分間浸漬することによって、ポリイミド樹脂フィルムの表面にカルボキシル基を導入した。

##### 【0036】

つぎに、該処理フィルムをイオン交換水で2分間水洗した後に、塩化ニッケルの0.5モル／リットル水溶液に室温で5分間浸漬して、ニッケルイオンをポリイミド樹脂フィルムにドープした。

##### 【0037】

このフィルムをイオン交換水で2分間水洗した後に、図2の試料台にフィルムの一辺を挟持させて、図1の装置内にフィルムが管状の還元処理室の長手方向と平行になるように配置した。つぎに、還元処理室内に水素ガスを導入し、 $300^\circ\text{C}$ で30分間熱処理して、ポリイミド樹脂フィルム中にニッケルナノ粒子が分散したコンポジット膜を製造した。

##### 【0038】

得られたコンポジット膜の透過型電子顕微鏡による映像を図5に示す。図5において、(A)はコンポジット膜の表側、(B)は膜の裏側の断面の映像である。

##### 【0039】

#### (比較例1)

実施例1において、図2の試料台に代えて図3の試料台を使用した以外は、実施例1と同様にしてポリイミド樹脂フィルム中にニッケルナノ粒子が分散したコンポジット膜を製造した。

得られたコンポジット膜の透過型電子顕微鏡による映像を図6に示す。図6において、(A)はコンポジット膜の表側、(B)は膜の裏側の断面の映像である。

##### 【0040】

これらの写真において、2つの矢印に挟まれた層が、金属ナノ粒子分散層を表す。本発明により製造された図5のコンポジット膜では、表側(A)及び裏側(B)に形成されたニッケルナノ粒子分散層の層厚は同一である。一方、従来の技術により製造された図6のコンポジット膜では、表側(A)及び裏側(B)に形成されたニッケルナノ粒子分散層の層厚は明らかに相違する。

##### 【0041】

#### (実施例2)

水素ガス中での熱処理時間とコンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率との関係を調べるために、実施例1において、水素ガス中での熱処理時間を変化させてコンポジット膜を製造した。得られた各コンポジット膜の透過型電子顕微鏡による断面の映像から、ニッケルナノ粒子分散層の層厚、この層厚から見積ったニッケルナノ粒子の体積充填率と総熱処理時間との関係を図7に示した。

##### 【0042】

図7において、横軸は総熱処理時間(分)を表す。また、▲はニッケルナノ粒子分散層の層厚(図7の左側縦軸に表示)、■はニッケルナノ粒子の体積充填率(図7の右側縦軸に表示)を表す。

この図7によれば、熱処理時間の経過とともにナノ粒子分散層の層厚が減少し、体積充填率が増加することが判る。したがって、熱処理時間を制御することによって、ナノ粒子分散層の層厚を調整し、ナノ粒子の体積充填率を制御することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明の金属ナノ粒子コンポジット膜の製造装置の1例を示す模式図である。

【図2】図1の装置で使用する試料台の1例を示す模式図である。

【図3】従来の技術で使用する試料台の1例を示す模式図である。

【図4】ナノ粒子コンポジット膜を説明する模式図である。

【図5】実施例1で得られたコンポジット膜の透過型電子顕微鏡による断面映像である。

【図6】比較例1で得られたコンポジット膜の透過型電子顕微鏡による断面映像である。

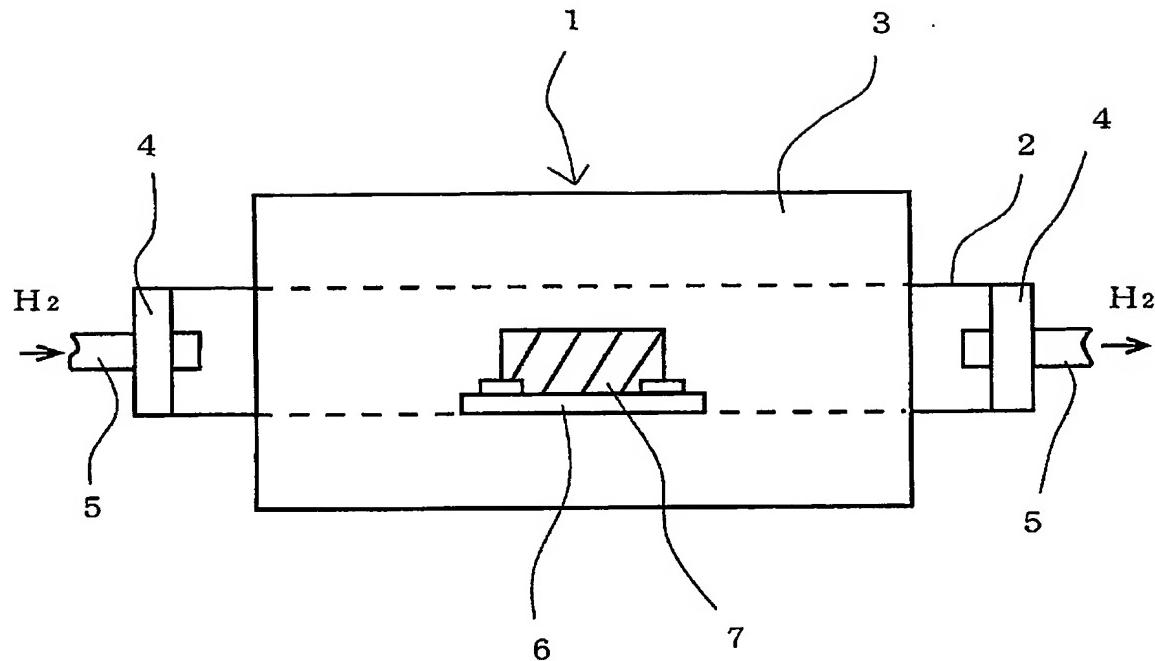
【図7】実施例2における、コンポジット膜のニッケルナノ粒子の体積充填率と熱処理時間との関係を示す図である。

## 【符号の説明】

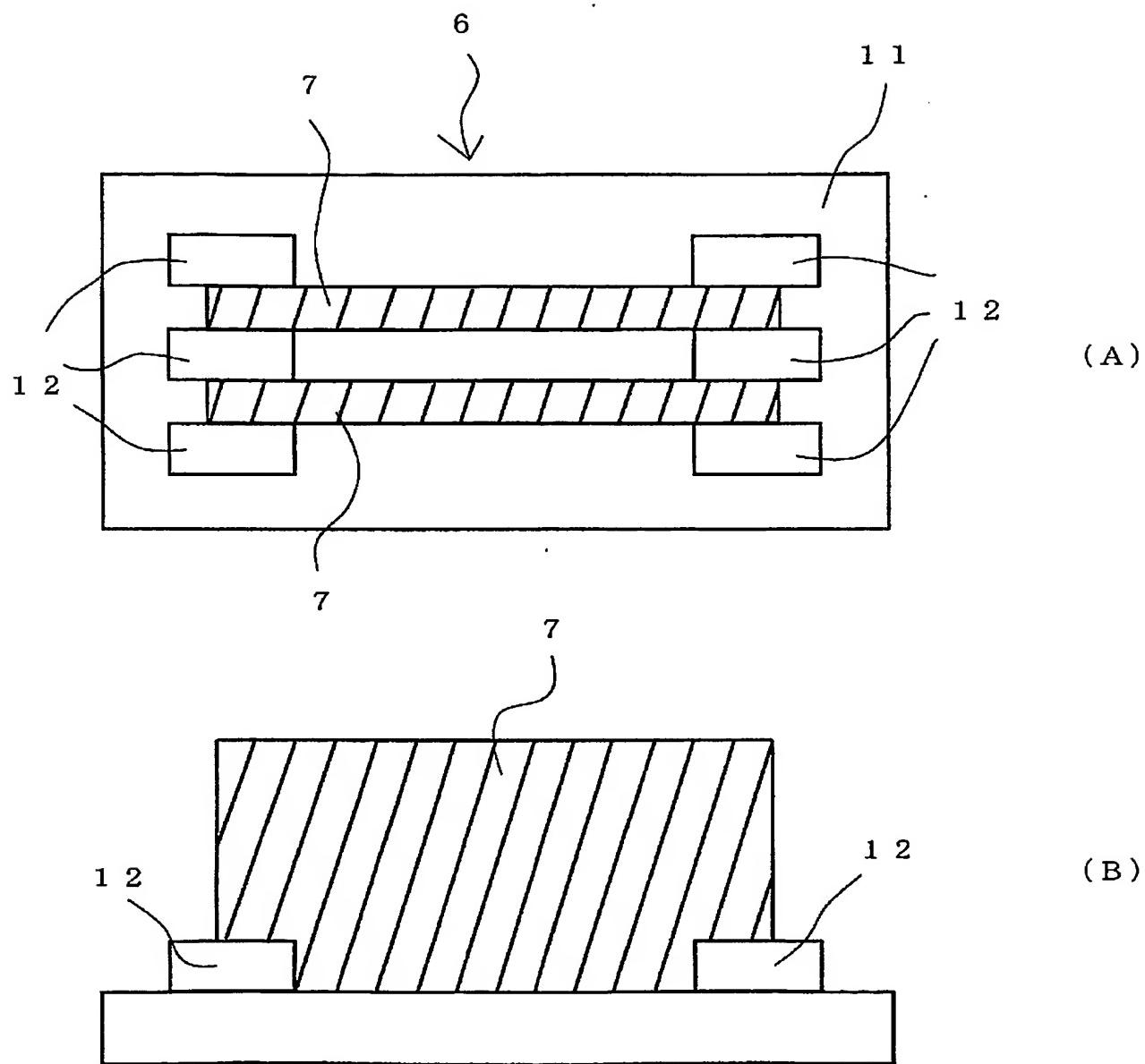
【0044】

- |     |              |
|-----|--------------|
| 1   | コンポジット膜の製造装置 |
| 2   | 還元処理室        |
| 3   | 電気炉          |
| 4   | 栓            |
| 5   | 配管           |
| 6   | 試料台          |
| 7   | ポリイミド樹脂膜     |
| 1 1 | 基板           |
| 1 2 | スタンド         |
| 2 1 | 基台           |

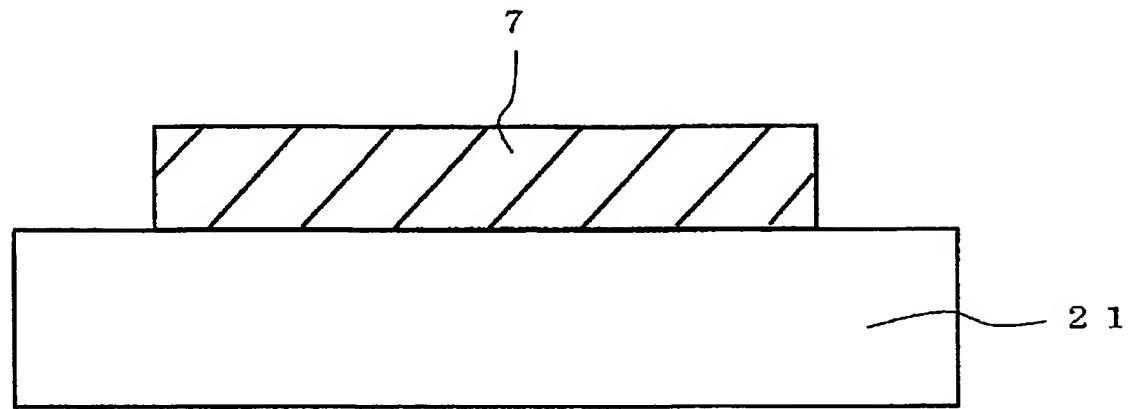
【書類名】 図面  
【図1】



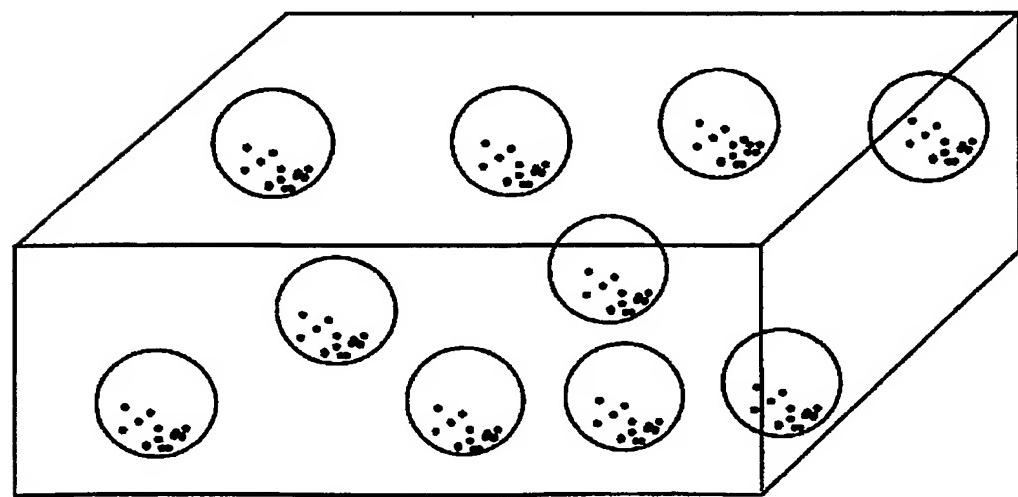
【図2】



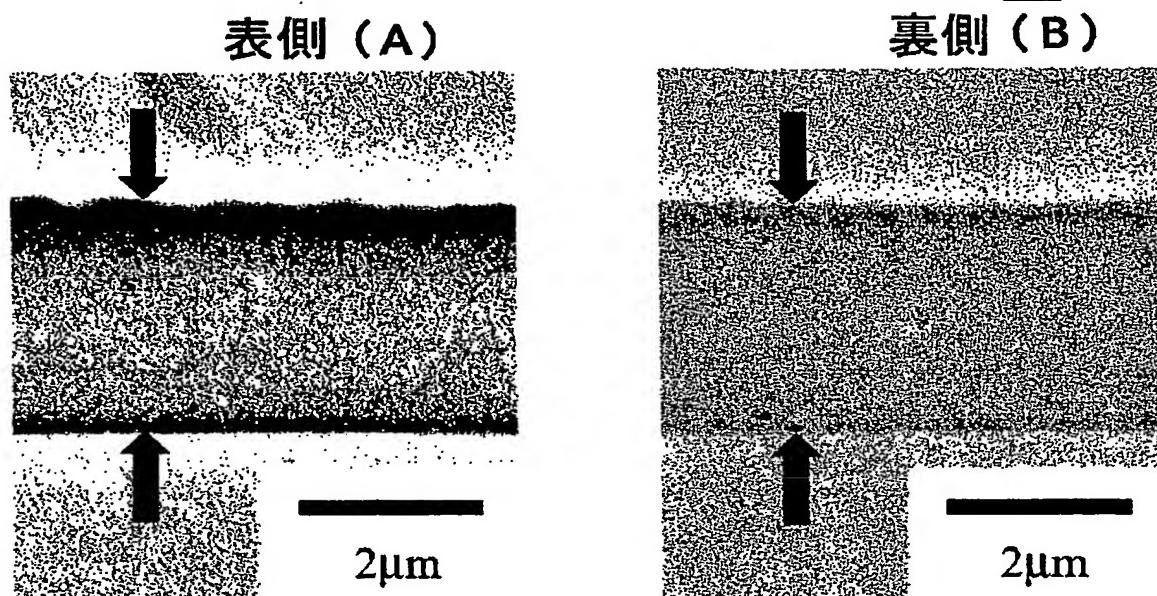
【図3】



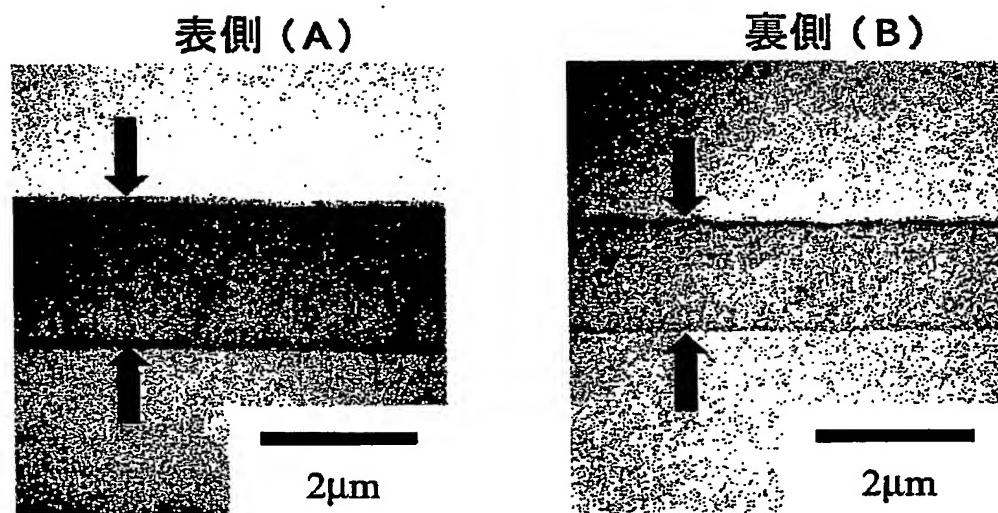
【図4】



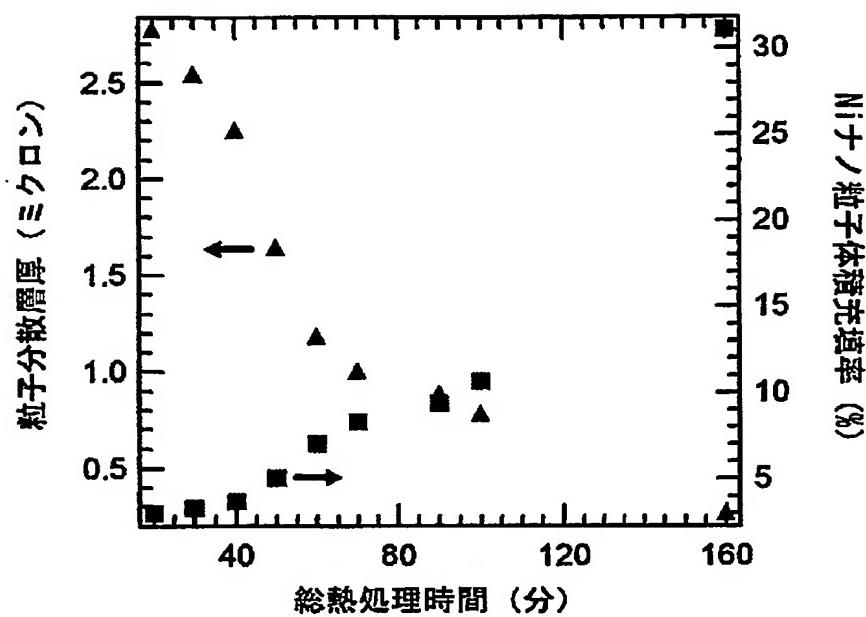
【図5】



【図6】



【図 7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 金属ナノ粒子コンポジット膜中の金属ナノ粒子の粒子径と体積充填率を独立に制御可能とともに、コンポジット膜の表裏両面に同じ層厚の金属ナノ粒子分散層を形成することができる金属ナノ粒子コンポジット膜の製造方法、及び該製造方法に使用する製造装置を提供する。

【解決手段】 (a) ポリイミド樹脂膜をアルカリ水溶液で処理してカルボキシル基を導入し、つぎに (b) 金属イオン含有液と接触させて樹脂膜中に金属イオンをドープした後に、(c) 還元性ガス中で加熱還元処理することによって、ポリイミド樹脂膜中に金属ナノ粒子が分散した金属ナノ粒子コンポジット膜を製造する際に、(d) 還元性ガス中でポリイミド樹脂膜の表裏両面を均等に加熱するとともに、熱処理時間を制御することによってナノ粒子分散層の厚さを調整し、コンポジット膜中の金属ナノ粒子の体積充填率を制御する。

【選択図】

第1図

特願 2003-353130

## 出願人履歴情報

識別番号 [503360115]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
氏名 独立行政法人 科学技術振興機構

2. 変更年月日 2004年 4月 1日

[変更理由] 名称変更

住所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
氏名 独立行政法人科学技術振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**